Über die gravimetrische Bestimmung des Fluorions

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dip.-Ing. Hans Peisker,
aus Oels in Schles.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1931

1931

Herm. Prinz, Bückeburg

Über die gravimetrische Bestimmung des Fluorions

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Peisker,
aus Oels in Schles.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1931

1931

Herm. Prinz, Bückeburg

Referent: Prof. Dr. phil. Dr. ing. e. h. O. Ruff.
Korreferent: Prof. Dr. B. Neumann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einteilung.

Seite

A. Problemstellung. 5

B. Die untersuchten Methoden der gravimetrischen Fluorbestimmung: 6

I. Bestimmung als CaF_2;. 6

II. „ „ LaF_3;. 6

III. „ „ PbClF. 7

C. Der Ausbau der Bestimmungsmethode des Fluors als PbClF. 7

I. Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen. 7

II. Die Entwicklung der Vorschrift: 8

a) die Lösungen.

b) die Fällung.

c) die Behandlung des Niederschlages.

III. Die Analysenvorschrift. 15

IV. Die Anwendbarkeit der Methode in 16

a) Gegenwart von Ionen, die nicht mitgefällt werden:

α) ohne Störung,

β) mit Störung durch Beeinflussung der Azidität.

b) Gegenwart von Ionen, die mitgefällt werden;

α) Möglichkeiten zu ihrer Entfernung;

β) Möglichkeit zur indirekten Bestimmung.

1) Methoden der indirekten Bestimmung.

2) Ergebnisse.

V. Deutung des Fällungsverlaufes und des Ganges der Analysenfehler. 19

D. Zusammenfassung. 24

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543114_0049

A. Problemstellung

Zur quantitativen Bestimmung des Fluorions sind nicht nur eine große Anzahl der verschiedensten Verfahren ausgearbeitet worden,[1][2] sondern es liegen auch mehrere zusammenfassende Arbeiten vor, welche die gebräuchlichsten Methoden einer kritischen Durchsicht unterziehen. Die bedeutendste Zusammenfassung ist die von Adolph,[3] der für mittlere Fluormengen — bis zu 50 mg Fluor — die gravimetrische Bestimmung durch Fällung als Bleichlorofluorid, für kleine Mengen die kolorimetrische Bestimmung mit Pertitansäure empfiehlt.[4][5][6]

Die Entwicklung immer neuer teils recht komplizierter Methoden und Arbeitsvorschriften läßt erkennen, daß ein weitgehend brauchbares Verfahren noch nicht gefunden worden ist. Die bekannten Methoden sind entweder sehr langwierig oder besitzen nur ein geringes Maß von Genauigkeit. Wir betrachteten es daher als unsere Aufgabe, ein möglichst einfaches, schnelles und genaues Verfahren zu finden und auszuarbeiten. Aus Tab. I, in der die schwerstlöslichen Fluoride zusammengestellt sind, ersieht man, welche Möglichkeiten sich der gravimetrischen Bestimmung bieten. Selbst bei der Beschränkung auf gravimetrische Methoden war es nicht möglich, alle hier angegebenen Fällungsformen zu prüfen. Wir begnügten uns damit, das CaF_2, LaF_3 und PbClF in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Tabelle I

Ueberblick über die Löslichkeit verschiedener Fällungsformen des F'

	Löslichk. $C_{mol} \times 10^{-3}$	Empfindlk.*) i/Normalit. d. Fluorlsg.	Autoren
CaF_2	0,21	0,002	Kohlrausch Z. phys. Ch. 12 1893
SrF_2	0,93	0,01	„
BaF_2	9,15	0,02	„

*) Schwache Trübung beim Auskochen. Lit. Anmerk. 10.

[1]) Eine übersichtliche Zusammenstellung findet man in Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chem. 5. Aufl. System Nr. 5.

[2]) Siehe auch O. Ruff, Chemie des Fluors (1920).

[3]) Adolph; I. Am. Chem. Soc. 37 2500 (1915).

[4]) Starck; Z. anorg. Chem. 70. 173. (1911).

[5]) Steiger, I. Am. Soc. 30. 219. (1908).

[6]) Merwin, Am. I. Sci. (4) 28 (1909). 119.

	Löslichk. $C_{mol} \times 10^{-3}$	Empfindlk.*) i/Normalit. d. Fluorlsg.	
MgF_2	1,40	—	Kohlrausch Z. phys. Ch. 12 1893
PbF_2	2,62	—	„
PbFCl	1,24	—	Siehe S. 5 Anm. 4.
Na_3AlF_6	1,86	—	„ S. 6 „ 10.
LaF_3-La-azet	—	0,005	„ S. 6 „ 9.

B. Die untersuchten Methoden der gravimetrischen Fluorbestimmung

I. Die Bestimmung als CaF_2

Für die Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid liegen sehr ausführliche Angaben von F. P. Treadwell[7]) vor. Unsere Nachprüfung ergab, daß seine Vorschriften peinlich genau eingehalten werden müssen, daß aber dann diese Ausführungsform des Verfahrens allen anderen Formen überlegen ist. Die Methode ist jedoch langwierig ($4^1/_2$ Stunden) und erfordert viel Arbeit, sodaß man sich ihrer mit Vorteil nur in den Fällen bedienen wird, in denen bei dem noch näher zu beschreibenden weit bequemeren Verfahren der Fällung als PbClF Komplikationen auftreten, wie dies beispielsweise bei Gegenwart von Weinsäure, Azetat und viel Halogen **) der Fall ist.

II. Die Bestimmung als LaF_3

Die Bestimmung des Fluors durch Fällung mit Lanthanazetat[9]), die infolge ihrer von Treadwell und Köhl[10]) bestimmten großen Empfindlichkeit besonderes Interesse verdient, wurde von uns genau nach Angaben von R. I. Meyer und W. Schulz[9]) durchgeführt. Es gelang uns jedoch weder einigermaßen bequem filtrierbare Niederschläge, noch Resultate von genügender Genauigkeit zu erhalten. Der beste Wert von 6 Analysen, die mit einem Zeitaufwand von 2 Tagen

*) Schwache Trübung beim Auskochen. Lit. Anm. 10.

**) Zur Herstellung von Analysenlösungen bekannten Fluorgehalts verwandten wir bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 getrocknetes NH_4F (mit Garantieschein von Kahlbaum).

[7]) F. P. Treadwall u. Koch. Z. Anal. Chem. (1904).

[9]) R. I. Meyer und W. Schulz. Z. ang. Chem. 38 (1925).

[10]) Siehe auch W. D. Treadwell und Köhl. Chim. Act. IX. 1926.

durchgeführt wurden, ergab 96% der eingewogenen Fluormenge. Der Schwankungsbereich bei Parallelanalysen war $\pm$ 2½ %.

III. Die Bestimmung als PbClF

Die Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid[4]) zeichnet sich durch eine schnelle und bequeme Ausführbarkeit aus. Die Arbeitsvorschrift ist kurz folgende: Man versetzt die zu analysierende Lösung nach dem Neutralisieren mit einem Überschuß an gesättigter Bleichloridlösung. Der dabei ausfallende Niederschlag von Bleichlorofluorid wird abfiltriert, gewaschen und bei 150° C getrocknet. Er kann nach dem Erkalten gewogen werden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel PbClF. Starck erhält bei Anwendung stets derselben Fluormengen Werte, die nicht mehr als 0,6% vom theoretischen abweichen.

Adolph,[3]) der die Methode nachprüft, kommt zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Genauigkeit. Er weist jedoch auf Schwierigkeiten beim Waschen des Niederschlages hin und gibt Verbesserungsvorschläge.

Wagner und Roß[11]) verwenden die Methode zur Bestimmung der Kieselflußsäure derart, daß sie in den mit Lauge austitrierten Lösungen das Fluor als Bleichlorofluorid bestimmen. Der Schwankungsbereich ihrer Parallelanalysen beträgt 2 - 3%. Die Abweichungen vom theoretischen Wert (bis zu 30%) sind daraus zu erklären, daß sie, wie noch gezeigt werden wird, zu verdünnte Lösungen für ihre Bestimmungen verwenden.

Eine Modifikation der Starckschen Angaben beschreibt Havley,[12]) der die zu analysierende Lösung mit einer ihrem Fluorgehalt entsprechenden Menge Salzsäure versetzt und dann Eisessig und Bleiazetat hinzufügt. Nach dem Lösen des Niederschlages in Salpetersäure wird sein Chlorgehalt auf bekannte Weise bestimmt. Bei reinen Alkalifluoridlösungen beträgt der Schwankungsbereich von Parallelanalysen bis zu 2% (die Genauigkeit der Mittelwerte beträgt etwa $\pm$ 2%) während in komplizierteren Fällen (Gegenwart von Phosphat, Sulfat u. a. m.) die Fehlergröße 5% überschreitet.

C. Der Ausbau der Bestimmungsmethode des Fluors als PbClF

I. Das Ergebnis der Untersuchungen

Eine experimentelle Nachprüfung der Resultate Starcks[4]) führten uns zu keinem befriedigenden Ergebnis. Wir konnten auch bei Beachtung der von Adolph[3]) gegebenen Verbesserungs-

[11]) Wagner und Roß Ind. Eng. Chem. (1917).
[12]) Havley Ind. Eng. Chem. 18, 573, (1926).

vorschlägen die von dem Verfasser erzielte Genauigkeit nicht erreichen. Es wurden daher systematisch alle die Fragen behandelt, die bei der Fällung des Fluors als Bleichlorofluorid von Wichtigkeit sein können. Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Azidität der Lösung einen bestimmenden Einfluß auf die Fällung ausübt. Bei zu geringer Azidität wird basisches Salz mit ausgefällt, während in einer zu sauren Lösung die Löslichkeit des Bleichlorofluorids zu groß ist. Da sich die Azidität der Ausgangslösung während des Fällungsvorganges ändert und zwar in verschiedenem Grade bei Anwesenheit verschiedener Mengen Fluor, ist Einhaltung bestimmter Volumen - bzw. Konzentrationsverhältnisse erforderlich. Wird danach der Niederschlag in geeigneter Weise gewaschen, so liefert die Methode schnell und bequem Werte, die eine Genauigkeit von 0,5% besitzen. (Fig. 1, Tab II und III).*)

II. Die Entwicklung der Vorschrift

Um die für die Fällung nötige gesättigte Bleichloridlösung herzustellen, genügt einstündiges Schütteln, von kristallisiertem Bleichlorid**) mit Wasser von Zimmertemperatur.[13]) [14])

Tabelle II, Figur 1

Fällung des Fluors als PbClF mit ges. Bleichloridlösung

ccm Ausgangslösung: 100
ccm Fällungslösung: 300

g PbFCl gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	mg Δ	% F
2,7242	197,81	205,96	−8,15	96,04
1,4126	102,57	102,98	−0,41	99,60
0,7092	51,49	51,49	0,0	100,00
0,4250	30,86	30,78	+0,08	100,26
0,2885	20,95	20,54	+0,41	102,02
0,1480	10,75	10,33	+0,42	104,16

*) Aus Gründen der Übersicht sind in vorliegenden Schaubildern und Tabellen jeweils nur die Mittelwerte zweier Parallelbestimmungen eingetragen worden. Die Streuung beträgt bei größeren Mengen Fluor max. 0,2% (200—30 mg Fluor) und wird bei kleineren Werten größer. Bei 10 mg bisweilen $1\frac{1}{2}$% = 0,15 mg Fluor.

**) Es genügt dabei einen kleinen Überschuß — insgesamt etwa 12 gr. $PbCl_2$ pro 1 L. — zu verwenden. Der abfiltrierte Bodenkörper soll nicht zur Herstellung weiterer Lösungen verwendet werden, da er bereits basisches Salz enthält.

[13]) W. Böttger, Phys. Chem. Z. 46, (1903).

[14]) von Ende, Z anorg. Chem. (1901.) 129.

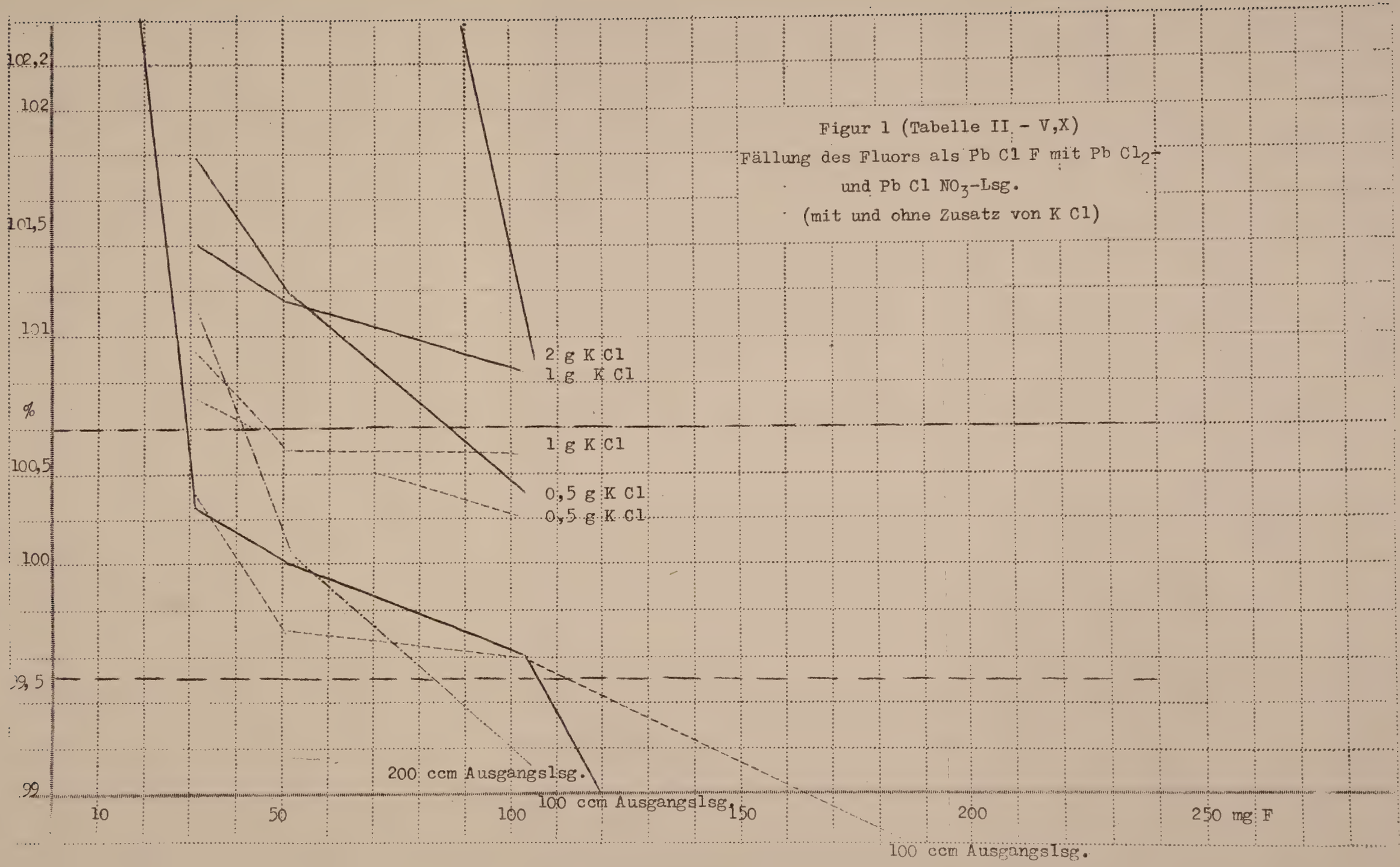

Figur 1 (Tabelle II - V,X)
Fällung des Fluors als Pb Cl F mit Pb Cl_2-
und Pb Cl NO_3-Lsg.
(mit und ohne Zusatz von K Cl)
102,2
102
101,5
101
%
100,5
100
99,5
99
2 g K Cl
1 g K Cl
1 g K Cl
0,5 g K Cl
0,5 g K Cl
200 ccm Ausgangslsg.
100 ccm Ausgangslsg.
100 ccm Ausgangslsg.
10
50
100
150
200
250 mg F

Tabelle III, Figur 1

Fällung des Fluors als Bleichlorofluorid mit $PbClNO_3$-Lösung

Fällungslösung enthält: $6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole $Pb(NO_3)_2$ im Lit.
$6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole KCl im Lit.
ccm Ausgangslösung: 100

g PbFCl gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	mg Δ	% F	ccm $PbClNO_3$
2.8141	204,34	205,96	—1,62	99,21	300
2,8074	203,84	„	—2,12	98,79	200
1,4123	102,57	102,98	—0,47	99,60	„
0,7070	51,34	51,49	—0,15	99,72	„
0,4252	30,88	30,78	+0,10	100,33	„
0,2921	21,21	20,54	+0,67	103,26	„
0,1454	10,56	10,33	+0,23	102,22	„

Tabelle IV, Figur 1

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloridlösung in Gegenwart von Chlorion

Ausgangslösung: 100 ccm.
Fällungslösung: 300 ccm.

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	mg Δ	% F	KCl g zugefügt
1,4249	103,47	102,98	+0,49	100,48	1
0,7127	51,75	51,49	+0,20	100,51	„
0,4260	31,07	30,78	+0,29	100,94	„
1,4212	103,20	102,98	+0,22	100,21	0,5
0,7129	51,96	51,49	+0,27	100,52	„
0,4269	30,00	30,78	+0,22	100,72	„

Tabelle V, Figur 1

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung in Gegenwart von Chlorion

Fällungslösung enthält: $6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole $Pb(NO_3)_2$ im Lit.
$6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole KCl im Lit.

Ausgangslösung: 100 ccm.
Fällungslösung: 200 ccm.

g PbFCl gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	mg Δ	% F	g KCl zugefügt
1.4325	104,00	102,98	+1,02	100,99	2
0,7506	54,54	51,49	+3,05	105,92	„
0,5115	37,14	30,87	+6,36	120,65	„
1,4300	103,84	102,98	+0,86	100,84	1
0,7175	52,08	51,49	+0,59	101,84	„
0,4298	31,21	30,87	+0,43	101,40	„
1,4227	103,31	102,98	+0,33	100,32	0,5
0,7164	52,02	51,49	+0,53	101,2	„
0,4315	31,33	30,87	+0,55	101,79	„

Diese Lösung ist bei der gravimetrischen Bestimmung des Fluors wegen der Säurelöslichkeit des Bleichlorofluorids in großem Überschuß anzuwenden. Bei Gegenwart von 100 mg Fluor sind die von Starck[4]) und Adolph[3]) angegebenen Mengen von 200 ccm nicht mehr ausreichend (äquivalente Menge etwa 210 ccm). Man verwendet deshalb besser 300 ccm, oder da große Flüssigkeitsmengen die Methode unbequemer machen, 200 ccm einer Bleichloronitratlösung. Diese ist aus äquivalenten Mengen Bleinitrat und Kaliumchlorid oder Ammoniumchlorid herzustellen, derart, daß das Löslichkeitsprodukt des Bleichlorids gerade erreicht wird. (20,5 g Bleinitrat und 15 g Kaliumchlorid oder 3,3 g Ammoniumchlorid auf 1 L. aq. dest). Diese Lösungen können, da die Komponenten für sich leicht löslich sind, bequemer hergestellt werden als die Bleichloridlösung und sind, da ungesättigt, unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen. Die Bleichloronitratlösungen zeigen Alterungserscheinungen. Bei Verwendung einer $1^1/_2$ Monate alten Lösung werden bei wechselnden Mengen Fluor (20 - 100 mg) Werte erhalten, die rund $1{,}1\%$ unter dem theoretischen liegen.*)

*) Die Erklärung für diese Tatsache ergibt sich aus den Überlegungen S. 20. Das in Lösung befindliche PbClOH koaguliert mit der Zeit und fällt aus.

Als Indikator bei der Neutralisation der alkalischen Fluoridlösung gebrauchte Starck[4]) Phenolphtalein. Wir erhielten bei unseren ammoniumhaltigen Lösungen zu hohe Werte, die durch die Mitfällung von basischem Salz bedingt waren. Dagegen ergab die Verwendung von Methylorange gute Resultate. Den Einfluß der Anfangsazidität auf die Ergebnisse zeigt Tab. VI, die auch erkennen läßt, daß ein geringer Überschuß an Säure keinen wesentlichen Fehler bedingt.

Tabelle VI

Einfluß der Anfangsazidität auf die Resultate

Ausgangslösung: 100 ccm.
Fällungslösung: 300 ccm Bleichloridlösung.

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	mg Δ	% F	ccm HNO_3 (N = 1,38) üb. d. Umschl. d. Indikators	Bem.
0,7283	52,89	51,49	+1,40	101,91	0,0	Umschl. Phenolpht.
0,7092	51,49	51,49	0,0	100,00	0,4	Umschl. Methylor.
0,7077	51,39	51,49	−0,1	99,81	0,6	
0,6860	49,81	51,49	−16,8	96,74	3,6	

Weiterhin wurde der Einfluß des Anfangsvolumens auf die Endergebnisse untersucht. Es stellte sich heraus, daß bei Verwendung von 300 ccm Bleichlorid- bzw. Bleichloronitratlösung dieses unbedenklich 100 ccm betragen darf. (Tabelle 7 und 8, Fig. II.)

Interessante Beobachtungen, die zwar zu keiner Verbesserung der Methode führten, die aber für die Deutung des Fällungsvorganges von Wichtigkeit waren, machten wir, als wir uns über den Einfluß der Fällungsbedingungen informierten. Zu diesem Zwecke ließen wir die Fällungslösung das eine Mal langsam aus einer Pipette zulaufen (normale Fällung); das andere Mal gossen wir Bleichloronitratlösung aus einem Becherglas in die zu fällende Lösung in vollem Strahl hinein (schnelle Fällung). Auch wurde umgekehrt die angesäuerte Fluoridlösung zu der Bleichloronitratlösung hinzugefügt. Diese Versuche wurden einmal mit einer in üblicher Weise aus Bleinitrat und Kaliumchlorid hergestellten Fällungslösung durchgeführt, wobei man das Volumen der Ausgangslösung zu 200 ccm wählte. Bei einer weiteren Versuchsreihe benutzten wir, um ein Mitfallen von Bleichlorid zu vermeiden, eine Fällungslösung, die nur ein halbes Äquivalent Chlor auf ein Äquivalent Blei enthielt (20,5 g Bleinitrat und 1,7 g Ammonchlorid pro

Ltr.); Die Ausgangslösung betrug 100 ccm. Die Ergebnisse, die in Tab. IX und X sowie in Fig. 3 und 5 wiedergegeben sind, werden im theoretischen Teil noch einer näheren Diskussion unterzogen werden.

Die Zeit, die zur quantitativen Fällung des PbClF erforderlich ist, haben wir in Anlehnung an die Versuche Havleys[12]) bestimmt und festgestellt, daß Stehenlassen über Nacht, wie es Starck[4]) vorschreibt unnötig ist, sondern daß bereits eine Stunde nach der Fällung filtriert werden kann.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Fällung festzustellen, haben wir Versuchsreihen mit wechselnden Mengen Fluor durchgeführt, bei denen Fällungs- und Fluoridlösung vor dem Zusammengießen auf etwa 50° C erwärmt wurden. Es ergab sich, daß die Analysenresultate innerhalb der in den Fehlergrenzen liegenden Abweichungen die gleichen waren, wie bei Zimmertemperatur.

Tabelle VII, Figur 2

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloridlösung bei Änderung des Ausgangsvolumens

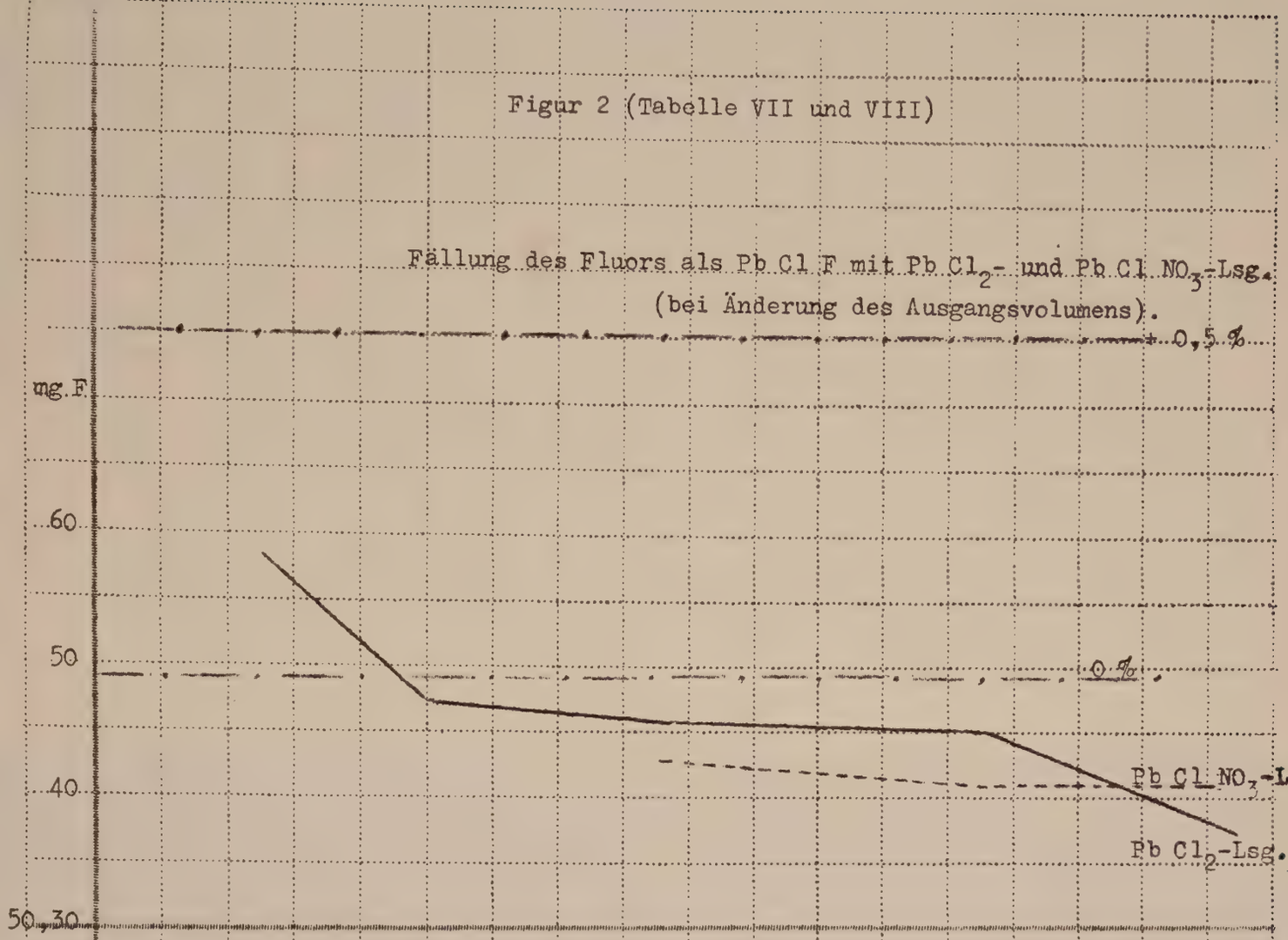
g PbFCl gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	ccm Ausgangs-lösung	ccm $PbCl_2$ lösung
0,6891	50,01	50,00	100,02	50	200
0,7105	51,59	51,49	100,19	50	300
0,7090	51,48	51,49	99,98	100	300
0,7087	51,46	51,49	99,95	150	300
0,7086	51,45	51,49	99,93	250	300
0,6943	50,41	51,49	97,90	350	150
0,7069	51,33	51,49	99,69	350	300
0,0677	4,92	5,00	98,32	350	150

Tabelle VIII, Figur 2

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung bei Änderung des Ausgangsvolumens

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	ccm Ausgangs-lösung	ccm Fällungs-lösung
0,7063	51,30	51,49	99,63	350	200
0,7088	51,41	51,49	99,84	350	300
0,7080	51,41	51,49	99,84	250	300
0,7082	51,43	51,49	99,88	150	300

Figur 2 (Tabelle VII und VIII)



Figur 5 (Tabelle 10)

Fällung des Fluors als Pb Cl F
mit Pb Cl NO_3-Lsg.
bei Änderung d. Fällungsverfahrens.

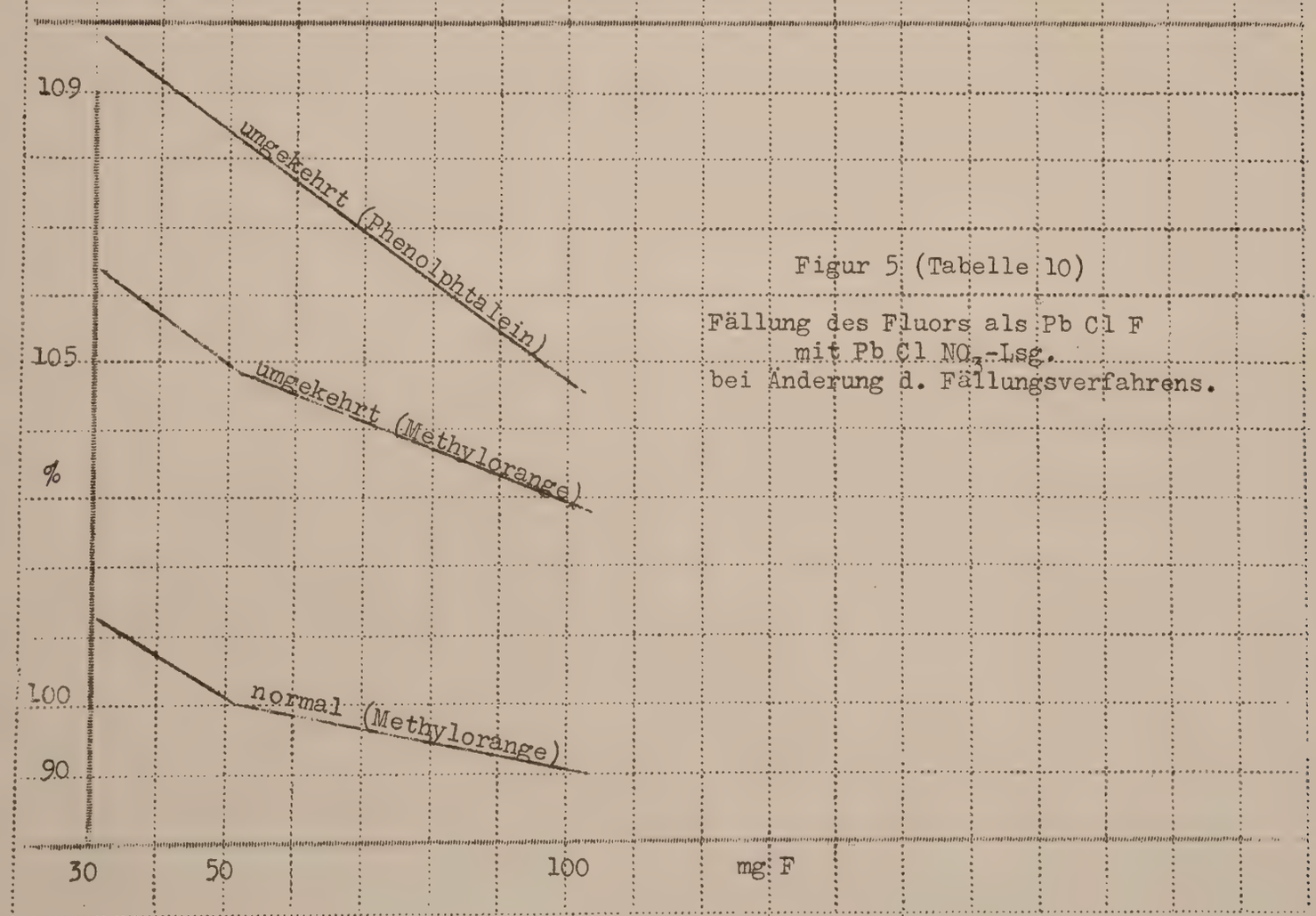


Tabelle IX, Figur 3

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung bei Änderung der Fällungsart

Fällungslösung; $6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole $Pb(NO_3)_2$ im Lit.
200 ccm
$3{,}1 \times 10^{-2}$ Mole NH_4Cl im Lit.

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	Fällungsart	Bemerkungen
					übertitr.
0,4143	30,09	30,78	97,76	normal	m. 0,1 ccm*)
0,6918	50,23	51,49	97,55	„	„
1,3814	100,31	102,98	97,41	„	„
1,4127	102,22	102,98	99,26	umgekehrt	genau neutral
0,7437	54,00	51,49	104,88	„	„ „
0,4533	32,97	30,78	107,12	„	„ „
1,3852	100,58	102,98	97,57	normal	langsame Fällung
0,6948	50,45	51,49	97,98	„	„ „
0,4182	30,37	30,78	98,67	„	„ „
1,4071	102,17	102,98	99,22	„	schnelle Fällung
0,7044	51,15	51,49	99,34	„	„ „
0,4404	31,98	30,78	103,90	„	„ „

Tabelle XI, Figur 4

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung bei Änderung der Fällungsart unter Hinzufügung von 0,5 g Ammonazetat

Fällungslösung: $6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole $Pb(NO_3)_2$ im Lit.
200 ccm
$3{,}1 \times 10^{-2}$ Mole NH_4Cl im Lit.

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	Fällungsart
1,4266	103,30	102,98	100,31	langsame Fällung
0,7172	52,08	51,49	101,15	„ „
0,4594	33,36	30,78	108,39	„ „

*) Die Ausgangslösung wurde mit 0,1 ccm $^1/_2$ n Salpetersäure übertitriert unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	Fällungsart
1,4424	104,74	102,98	101,71	schnelle Fällung
0,7752	56,29	51,49	109,32	„ „
0,4921	34,12	30,78	111,14	„ „
1,3938	101,21	102,98	198,33	schnelle Fällung (Zufügung d. N H_4 Cl nach Ausfällung)
0,7115	51,66	51,49	100,33	„ „
0,4362	31,67	30,78	102,89	„ „
1,3884	100,82	102,98	97,9	langsame Fällung
0,7000	50,83	51,49	98,72	„ „
0,4377	31,78	30,78	103,25	„ „

Tabelle X, Figur 5

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung bei Änderung der Fällungsart

Fällungslösung: $6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole $Pb(NO_3)_2$ im Lit.
200 ccm

$6{,}2 \times 10^{-2}$ Mole KCl im Lit.
200 ccm Ausgangslösung

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	Indikator	Fällungsart
0,4663	33,86	30,78	110,01	Phenolpht.	umgekehrt
0,7453	56,49	51,49	108,34	„	„
1,4817	107,58	102,98	104,48	„	„
0,4508	32,77	30,78	106,40	Methylorange	„
0,7441	54,09	51,49	104,9	„	„
1,4577	105,85	102,98	102,8	„	„
0,4298	31,17	30,78	101,27	„	normal
0,7095	51,52	51,49	100,06	„	„
1,4031	101,88	102,98	98,93	„	„

Die Vorschriften Starks[4]) für das Auswaschen des Niederschlages führten uns zu keinem befriedigenden Ergebnis. Verwendete man fast gesättigte Bleichloridlösung und zum

Tabelle IX Figur 3

Fällung d. Fluors als Pb Cl F

(Änderung der Fällungsart)

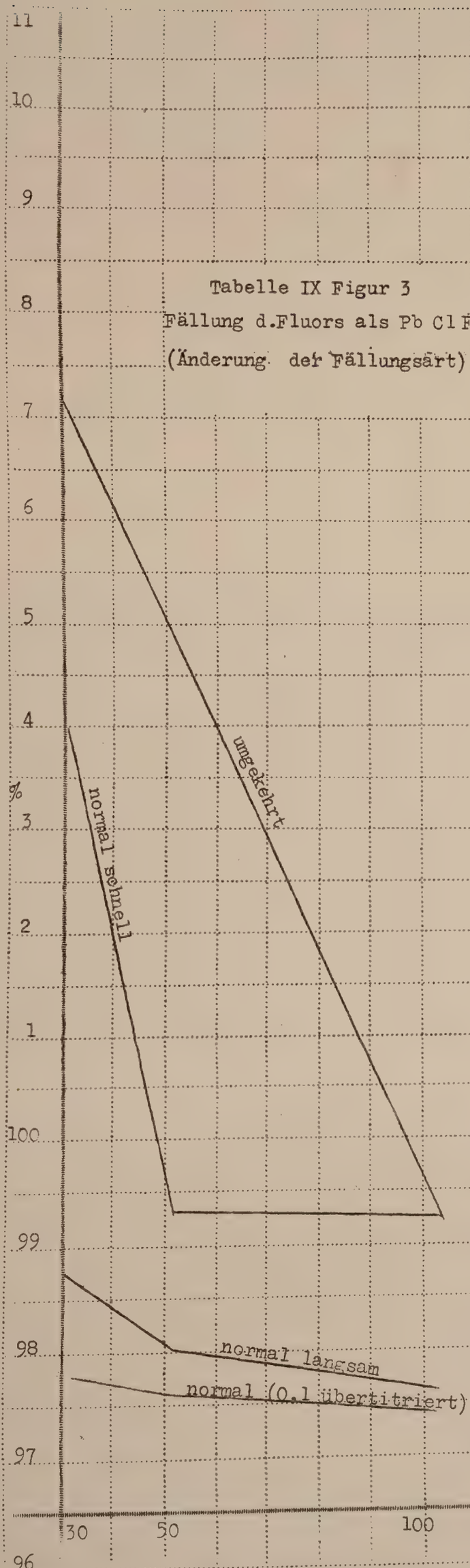
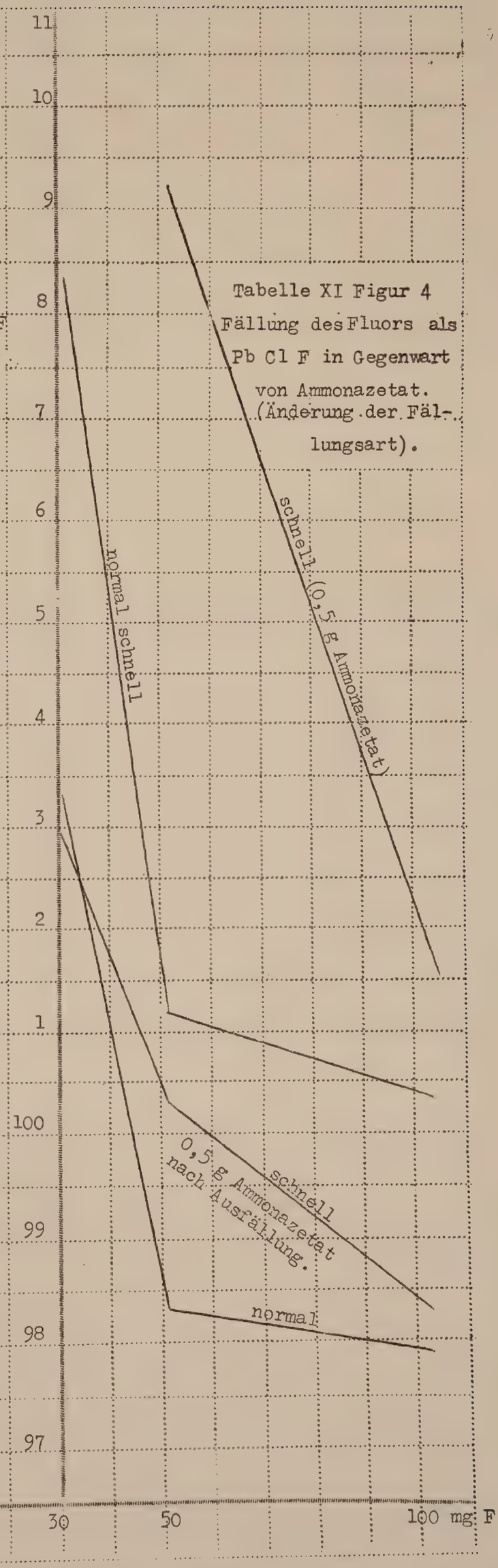


Tabelle XI Figur 4

Fällung des Fluors als Pb Cl F in Gegenwart von Ammonazetat. (Änderung der Fällungsart).



Nachwaschen reines Wasser (Starck[4]), so erhielt man zu hohe oder zu niedrige Werte, je nachdem ob man ungenügend wusch, sodaß Bleichlorid im Niederschlag blieb, oder einen Überschuß an Wasser gebrauchte, der PbClF in wesentlicher Menge löste. Bei Verwendung von gesättigter Bleichlorofluoridlösung (Adolph[3]) waren die Analysenwerte zu hoch, da diese Waschflüssigkeit mit der am Niederschlag haftenden Mutterlauge eine Fällung von Bleichlorofluorid gab.*) Man konnte diesen Fehler dadurch vermeiden, daß man die am Niederschlag haftende Mutterlauge zunächst durch Zugabe von reinem Wasser genügend verdünnte und dann mit gesättigter Bleichlorofluoridlösung wusch. Es ergab sich, daß bei der Bestimmung von 50—150 mg Fluor die Zugabe von 4 ccm Wasser hierfür ausreichend war.

Zur Ermittlung der günstigsten Trockentemperatur wurde das Verhalten des Bleichlorofluorids beim Erhitzen untersucht. Bei 200° C konnte noch nicht festgestellt werden, daß sich das Salz zersetzte. Bei 400° C hingegen wurde die Substanz wenn auch langsam unter Bildung eines gelben Körpers (PbO ?) angegriffen. Am zweckmäßigsten erwies sich ein Erhitzen auf 180°C, wobei der Niederschlag nach 10 Min. gewichtskonstant war.

III. Die Analysenvorschrift

Das Ergebnis unserer Untersuchungen und Erfahrungen fassen wir zu folgender Analysenvorschrift zusammen:

Die zu analysierende Fluoridlösung wird auf 100 ccm gebracht, nach Zusetzen von Methylorange mit $^1/_2$ n Salpetersäurelösung neutralisiert und 2 oder 3 Tropfen Säure im Überschuß zugefügt, sodaß die Lösung deutlich rosa ist. Den Umschlagspunkt bei größeren Fluormengen zu erkennen, erfordert einige Erfahrung und Aufmerksamkeit. Sodann läßt man unter Umschwenken des Glases aus einer großen Pipette mit dünner Ausflußspitze 200 ccm Bleichloronitrat- oder 300 ccm Bleichloridlösung hinzufließen. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung durch einen Filtertiegel**) möglichst vollständig dekantiert und der im Glase befindliche Niederschlag mit etwa 4 ccm Wasser übergossen. Man schwenkt um und läßt eine Minute stehen. Nach gründlichem Abgießen des Wassers wird der Niederschlag mit möglichst wenig (etwa 30 ccm) gesättigter Bleichlorofluoridlösung in den Tiegel gespült. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt. Das Trocknen geschieht 10 Min. bei 180° C.

*) Wir errechneten auf Grund des Massenwirkungsgesetzes unter Annahmen, die durch den Versuch gegeben waren, einen Fehler von 0,7 %. Dieser Wert stimmt gut mit den von uns und von Adolph[3]) gefundenen Analysenresultaten überein.

**) Sehr geeignet erwies sich hierfür der Tiegel B[2] der Berliner Porzellanmanufaktur, doch dürften auch Glasfiltertiegel nicht ungeeignet sein.

IV. Die Anwendbarkeit der Methode

Den Einfluß fremder Ionen auf die Analysenresultate haben wir zunächst am Kaliumnitrat untersucht. Dieser Fall ist deswegen von Interesse, weil das Salz bei der Neutralisation der Lösung leicht in größeren Mengen entstehen kann. Wie Tabelle 12 zeigt, verursacht es keinen wesentlichen Fehler.

Tabelle XII

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung in Gegenwart von Kaliumnitrat

Ausgangslösung: 100 ccm
Fällungslösung: 200 ccm

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	g Kaliumnitrat zugefügt
0,7535	54,71	45,56	100,15	0,5
0,6915	50,21	50,08	100,2	3,0

Auch ein Zusatz von Kieselsäure in wachsenden Mengen in Form von Natriumsilikatlösung zugesetzt, ergibt keine wesentliche Änderung der Werte (Tabelle XIII). Es ist dies ein großer Vorzug der angegebenen Methode, da die Entfernung der Kieselsäure eine lästige und zeitraubende Arbeit erfordert.

Anders liegen die Verhältnisse bei Gegenwart von Weinsäure und Amonazetat (Tabelle XI). Hierbei können Fehler bis zu 8% auftreten.

Tabelle XIII

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloridlösung in Gegenwart von Kieselsäure

Ausgangslösung: 100 ccm
Fällungslösung: 300 ccm

g PbClF gefunden	mg F gefunden	mg F anwesend	% F	mg SiO_2 anwesend	F : Si
0,6899	50,10	50,24	99,72	27,3	12 : 2
0,6975	50,65	50,24	100,82	54,6	6 : 2
0,7116	51,67	51,30	100,72	123,6	2.6 : 2
0,7084	51,44	51,30	100,27	123,6*)	

*) Die Kieselsäure wurde mit Ammonkarbonat entfernt.

Nicht so störend wirken Chlorionen, die unter Umständen aus der gesättigten Lösung Bleichlorid*) ausfällen. Sind nicht mehr als 17 Mole Chlor auf 1 Mol Fluor vorhanden, (Fig. 1, Tab. IV), so überschreitet der Plusfehler einer Bestimmung bei der Verwendung von Bleichlorid als Fällungslösung 1% nicht. Reicht diese Genauigkeit nicht aus, so ist das Chlor zu entfernen. Bei Gebrauch von Bleichloronitrat versagt die Methode schon bei Gegenwart von 10 Molen Chlor auf 1 Mol Fluor (Tab. V, Fig. 1).

Bei Gegenwart von viel Eisen, fällt mit Bleichlorid, bzw. Bleichloronitratlösung ein brauner, viel Eisen enthaltender Niederschlag. Entfernt man das Eisen vor der Analyse mit Ammoniak, so werden die Ergebnisse zu niedrig (98,7 %). Die geringen Mengen noch in Lösung befindlichen Eisens verhindern anscheinend unter Bildung des bekannten Eisenfluorkomplexes die Vollständigkeit der Ausfällung. Wird das Filtrat hingegen unter Zufügung von Ammoniak noch einmal weitgehend eingeengt, wobei sich ein feiner, brauner Niederschlag bildet, so steigen die Werte fast auf die theoretischen (99,4%).

In den Fällen, in denen die Analysenlösungen Anionen enthalten, die mit Bleiion Niederschläge ergeben, muß das Fluor indirekt bestimmt werden. Starck[4]) und Havley[12]) empfehlen die Auflösung des Bleichlorofluorids in Salpetersäure und die Bestimmung des Chlors nach gewöhnlichen Methoden. Der Lösevorgang kann aber nach Havley[12]) mit einem Chlorverlust verbunden sein. Diese Gefahr kann man auf einfache Weise umgehen, indem man den Niederschlag mit salpetersaurer Silbernitratlösung auf dem Wasserbade behandelt.

Tabelle XIV

Bestimmung des Chlors im Bleichlorofluorid mit salpetersaurer Silbernitratlösung

mg Fluor aus PbClF berechnet	mg Fluor aus AgCl berechnet	mg Δ	% Fluor bezogen auf AgCl
102,99	102,75	– 0,24	99,75
51,65	51,55	—0,10	99,80
31,16	31,13	—0,03	99,90
20,77	20.71	—0.06	99,71
10,51	10,48	—0,06	99,71

*) Es gelingt nicht, dieses durch eine größere Menge Waschwasser zu entfernen.

Tabelle XIV, die die Ergebnisse von Analysen ohne störende Ionen zeigt, läßt erkennen, daß das Verfahren auch in Gegenwart von mit ausgefällten Lösungsgenossen ausgebaut werden kann — z. B. bei Mitfällung von Bleisulfat —. Wir arbeiteten in diesem Falle folgendermaßen: Der die beiden Komponenten enthaltende Niederschlag wird mehrere Male mit Ammoniak extrahiert und dann das ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure angesäuert. Ein abschließendes Urteil können wir nicht geben, da die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt wurden.

Noch ein anderer Weg zur indirekten Fluorbestimmung kann beschritten werden, ein Weg, der von uns grundsätzlich in Gegenwart von Sulfation eingeschlagen wurde. Nach Wägen des Bleichlorofluorids bzw. des die 2 Komponenten enthaltenden Niederschlages behandelt man das Fällungsprodukt mit Sodalösung*) und bestimmt das Chlor im Sodaauszug elektrometrisch. Die gravimetrische Methode führt nicht zum Ziel, da zusammen mit dem AgCl Kieselsäure ausfällt, welche von dem Glas der Analysengefäße stammt. Die Resultate, welche man nach diesem Verfahren erhält, genügen hohen analytischen Anforderungen nicht mehr. Der auftretende Fehler ist dadurch bedingt, daß bereits Schwefelsäure bei der Fällung mit Bleichlorid zu hohe Werte liefert,**) die vielleicht durch Mitfallen von Bleichlorid verursacht werden (Kavaoglanor[15]) nimmt die Bildung einer Verbindung von der Form Cl-Pb-SO_4-Pb-Cl an). Dieses Mitfallen von $PbCl_2$ wird geringer bei gleichzeitiger Fällung von Fluor- und Schwefelsäureion. Er genügt aber, um einen Fehler bis zu 2% hervorzubringen. (Tab. XV). Die Methode verdient jedoch Beachtung, wenn es gilt in einer sulfathaltigen Fluorlösung gleichzeitig Fluor und Schwefelsäure zu bestimmen.

Tabelle XV

Bestimmung des Fluors und der Schwefelsäure in einer die beiden Stoffe enthaltenden Lösung

Ausgangslösung: 100 ccm
Bleichloridlösung: 300 ccm

g $PbSO_4$ anwesend	g PbClF gefund.	g PbClF + $PbSO_4$ gefunden	mg Fluor daraus bestimmt	% F	g PbClF daraus berechnet	g $PbSO_4$	% $PbSO_4$
1,5031	0,4239	1,9306	30,73	100,00	0,4232	1,5075	100,3
1,5031	0,7064	2,2194	51,12	99,67	0,7040	1,5154	100,8

*) Zweimal mit 50 und einmal mit 25 ccm einer 2 n Sodalösung je eine Viertelstunde auf dem Wasserbade behandeln.
**) Nach eigenen Versuchen.
[15]) Kavaoglanor: Berichte 63. (1930) 597.

g $PbSO_4$ anwesend	g PbClF gefund.	g PbClF + $PbSO_4$ gefunden	mg Fluor daraus bestimmt	% F	g PbClF daraus berechnet	g $PbSO_4$	% $PbSO_4$
0,7512	0,4239	1,1848	31,21	101,42	0,4249	0,7549	100,8
0,7512	0,7064	1,4737	51,54	100,49	0,7098	0,7639	101,9
0,75 2	1,4106	2,1758	102,10	99,48	1,4661	0,7697	102,4
0,4503	0,4239	0,8916	31,57	102,5	0,4346	0,4570	101,5
0,4503	0,7064	1,7725	51,62	100,62	0,7109	0,4618	102,6
0,4503	1,4106	2,8808	103,3	100,7	1,4226	0,4582	101,8

III. Theoretischer Teil

Deutung des Verlaufs des Fällungsvorganges und seines Einflusses auf die Analysenergebnisse

Wie Figur 1 (allgemeiner Verlauf) erkennen läßt, zeigen die Analysenergebnisse bei Gegenwart wechselnder Mengen Fluor unter sonst gleichen Bedingungen einen regelmäßigen reproduzierbaren Gang, dergestalt, daß sie bei kleineren Mengen Fluor zu hoch, bei größeren Mengen dagegen zu niedrig ausfallen. Zu einer Deutung dieser Erscheinungen kamen wir, als wir die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Fällung*) messend verfolgten.

Zu Beginn der Fällung muß die Lösung eine geringe Azidität besitzen, um das Mitfällen von Hydroxyd zu verhindern. Als ausreichend erwies sich ein Säuregrad, wie er bei Verwendung von Methylorange als Indikator erzielt wird. Die Lösung besitzt dann ein p_h von 4,1—4,8**).

Infolge der geringen Dissoziation der Flußsäure ist die zur Erreichung einer bestimmten Azidität erforderliche Menge Salpetersäure von der Konzentration der Flußsäure abhängig und zwar nimmt sie etwas weniger proportional mit dieser zu.

Bei der Ausfällung des Fluorions findet nun ein Ersatz der wenig dissoziierten Flußsäure durch die stark dissoziierte Salpetersäure statt. Dieses hat ein Saurerwerden der Lösung zur Folge, wie an der Farbänderung des Indikators deutlich zu erkennen ist.

---

*) Die Bleiionenkonzentration zeigte dabei den gewöhnlichen bilogaritmischen Verlauf. Eine elektrometrische Bestimmungsmöglichkeit mit der depolarisierten Bleielektrode, an die bei diesen Versuchen zuerst gedacht wurde, scheiterte daran, daß die aufgenommenen Kurven einen zu flachen Verlauf zeigten, der auch durch Zugabe von Kaliumchlorid oder Alkohol zur Ausgangslösung nur wenig geändert wurde.

**) Die Messung wurde mit der Antimonelektrode ausgeführt, die unter Verwendung von Kaliumbiphtalat - Salzsäure - Puffermischungen geeicht war.

Der von uns mit Hilfe der Antimonelektrode verfolgte Verlauf der Wasserstoffionenkonzentration (Tab. XVI—XXII, Fig. 6 und 7) zeigt, daß die Azidität der Lösungen bis zum Äquivalenzpunkt zunimmt, in diesem innerhalb 0,1 p_h denselben Wert unabhängig von der angewandten Fluormenge zeigt, um auf weiteren Zusatz von Fällungslösung wieder abzunehmen. Die Konstanz der Azidität im Äquivalenzpunkt trotz verschiedener Anfangswerte*) ist bemerkenswert. Sie dürfte auf die puffernde Wirkung des Bodenkörpers zurückzuführen sein, dergestalt, daß ein Ansteigen des Säuregrades durch in Lösung gehendes Bleichlorofluorid verhindert wird, wobei anstelle der Mineralsäure wieder Flußsäure tritt. Diese Säurelöslichkeit des Bleichlorofluorids ist nun die Ursache für die unverhältnismäßig zu niedrigen Werte bei Gegenwart großer Fluormengen. Bei kleineren Fluormengen verringert abgesehen von dem geringeren Gehalt an gebundener Säure die viel früher einsetzende Verdünnung durch die Fällungslösung ($p_h = 3{,}8$) die Azidität wieder, sodaß diese Lösungen vor der Filtration des Niederschlages alkalischer sind und dementsprechend weniger Bleichlorofluorid gelöst enthalten können. Tatsächlich fallen dabei die Werte sogar größer als 100% aus.

Für die Erklärung dieser zu hohen Werte gibt es nun zunächst verschiedene Möglichkeiten. So könnte die an dem Niederschlag anhaftende Mutterlauge Bleichlorofluorid aus der Waschflüssigkeit ausfällen. Eine Variation der Auswaschbedingungen und ihre rechnerische Verfolgung ergab, daß diese Fehlermöglichkeit nicht besteht. Der Plusfehler muß vielmehr durch gleichzeitig ausgeschiedene Fremdsubstanz bedingt sein. Als solche kommt neben Bleichlorid nur basisches Bleichlorid (PbClOH) in Frage.

Für die Anwesenheit von Bleioxychlorid in wässriger Lösung von Bleichlorid ($p_h = 3{,}5$) oder Bleichloronitrat ($p_h = 3{,}8$) in genügender Konzentration spricht neben den Darstellungsmethoden**) dieses Salzes unsere Beobachtung, daß der Bodenkörper, welcher beim Schütteln von Bleichlorid mit Wasser zurückbleibt, basisches Salz enthält. Dieses bedeutet aber, daß die Lösung an basischem Salz gesättigt ist.

Nach unseren Kenntnissen nun über Adsorptionsverbindungen[15]) ist die Adsorption von PbClOH ($\triangle = 6{,}24$)

---

*) Die Lage dieser Anfangswerte erscheint paradox, da die verschiedenen Lösungen durch einfaches Verdünnen einer Stammlösung mit Wasser hergestellt wurden. (Siehe Fig. 7).

**) Aus Bleiazetat und Natriumchlorid (Schulte Bull. Soc. Franc. min. 20. 1897). Wichtiger ist unsere Feststellung, daß die Darstellung auch aus Bleichlorid durch einfache Verminderung der Azidität der Lösung etwa durch Zusatz von Ammonazetat gelingt.

[15]) Ruff Z. anorg. Ch. 185, 369 und 387. (1930).

wegen seiner dem Wert des PbClF*) ($\Delta = 7{,}17$) näher kommenden Dichte wahrscheinlicher als die von $PbCl_2$ ($\Delta = 5{,}8$). Ferner zeigen die aus dem Gesamtgewicht des Niederschlags einerseits und die aus seinem Chlorgehalt andererseits ermittelten Fluorwerte (Tab. XIV) nur unwesentliche Differenzen. Dies ist nur möglich, wenn die mitgefällte Verbindung annähernd denselben Chlorgehalt und dasselbe Molekulargewicht wie PbClF besitzt.

Ein Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme lieferten die Resultate, die wir bei Variation der Fällungsbedingungen erhielten. (Tab. IX, Fig. 3). Wir gehen davon aus, daß der wachsende Kristall bedeutend stärker adsorbiert als der fertige. Bei normaler langsamer Fällung haben die Kristalle Zeit sich auszubilden. Bevor die Konzentration an basischem Salz in der Lösung so groß geworden ist, daß ein stärkerer Einbau (bzw. Einschluß) stattfinden kann, haben die Kristalle bereits eine Größe angenommen, die sie nur noch zu einer geringen Adsorption befähigt. Bei der schnellen Fällung sind die Vorgänge prinzipiell die gleichen wie bei der langsamen, jedoch setzt die Adsorption bereits bei kleineren Dimensionen der Kristalle ein. Die Analysenresultate müssen demnach höher ausfallen als bei langsamer Fällung, was durch das Experiment bestens bestätigt wird. Bei der umgekehrten Fällung findet schon die Kristallkeimbildung in einer Lösung statt, die die maximale Konzentration an basischem Salz aufweist, sodaß hier die Adsorption also am stärksten ist.

Die adsorbierte Menge basischen Salzes zeigt nun deutlich die zu fordernde Abhängigkeit von der Azidität der Lösungen Erniedrigung des Säuregrades durch Zufügung von Amm.onazetat (Tab. XI, Fig. 4) oder Alkali (Tab. X, Fig. 5); (als Indikator wurde Phenolphtalein verwandt) erhöhen die Analysenresultate beträchtlich, während ein nachträglicher Zusatz von Ammonazetat nur einen unwesentlichen Einfluß hat. Auch einfaches Verdünnen der Analysenlösungen auf das Doppelte des sonst angewandten Ausgangsvolumens gibt infolge Verringerung der Azidität nicht die vor allem bei kleinen Fluormengen im allgemeinen zu erwartende Erniedrigung der Resultate, sondern im Gegenteil eine Erhöhung (Tab. X, Fig. 5 und 1).

*) Herr Privatdozent Dr. Ebert hatte die Liebenswürdigkeit einen unserer analytischen Niederschläge röntgenographisch zu untersuchen. Er hat festgestellt, daß das Bleichlorofluorid ein eigenes Gitter besitzt, das tetragonale Symmetrie aufweist und 4 Moleküle im Elementarkörper enthält. Der röntgenographisch festgestellten Dichte von 7,49 steht eine pyknometrisch ermittelte von 7,17 gegenüber.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Richtigkeit der Ergebnisse nicht durch die quantitative Fällung eines analysenreinen Niederschlages bedingt ist, sondern durch die Kompensation — wie wohl häufig in der analytischen Chemie — zweier Fehler bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften.

Messung der Wasserstoffionenkonzentrationen während der Fällung mittels einer Elektronenröhrenapparatur.

Verwendete Elektrode: Antimonelektrode nach Hahn.[17])
Eichung der Elektrode mit Kaliumbiphtalat.[18])
Verwendeter Indikator bei der Neutralisation der Ammonfluoridlösung: Methylorange.

Tabelle XVI, Figur 6

Die Titration wurde mit Bleichloridlösung ausgeführt. ($3{,}19 \times 10^{-2}$ Mole Pb im Lit.)
Vorgelegt 51,2 mg Fluor.
Ausgangslösung etwa 40 ccm.

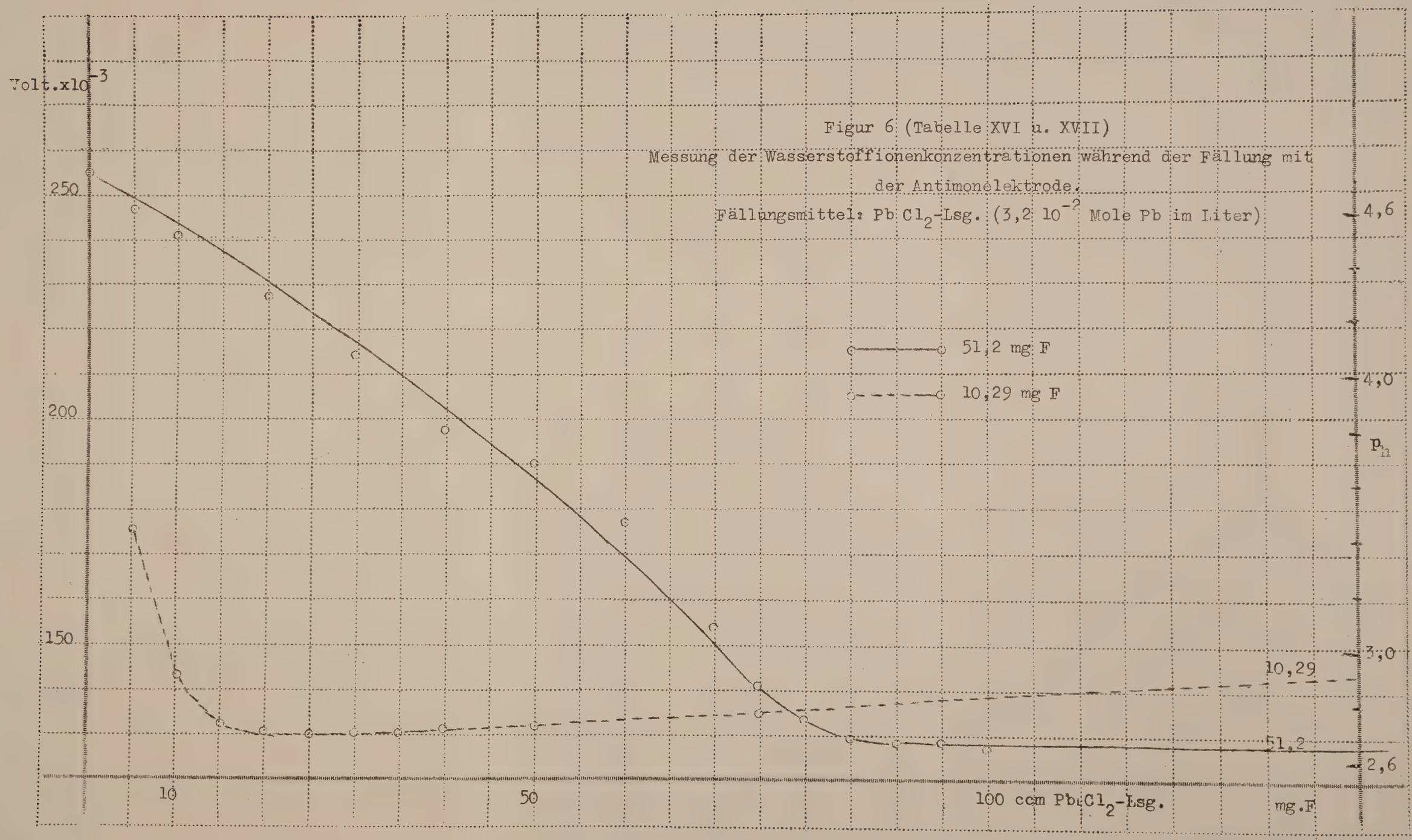
ccm $PbCl_2$:	0,0	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Milliv.:	255,05	254,35	247,10	241,42	227,66	214,33
ccm $PbCl_2$:	40,0	50,0	60,0	70,0	75,0	80,0
Milliv.:	198,28	190,14	177,03	153,98	140,62	134,29
ccm $PbCl_2$:	85,5	90,0	95,0	100,0	150,0	
Milliv.:	129,54	129,19	117,50	126,37	127,05	

Tabelle XVII, Figur 6

Die Titration wurde mit Bleichloridlösung ausgeführt. ($3{,}19 \times 10^{-2}$ Mole Pb im Lit.)
Vorgelegt 10,29 mg Fluor.
Ausgangslösung etwa 40 ccm.

ccm $PbCl_2$:	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Milliv.:	175,00	143,05	132,72	130,05	130,05	129,55
ccm $PbCl_2$:	35,0	40,0	50,0	75,0		
Milliv.:	130,52	130,76	131,02	134,22		

[17]) Hahn Z. Angew. Chem. 712 (1930).
[18]) Mislowitzer, S. 305.



Figur 6 (Tabelle XVI u. XVII)

Messung der Wasserstoffionenkonzentrationen während der Fällung mit der Antimonelektrode.

Fällungsmittel: $PbCl_2$-Lsg. ($3{,}2\ 10^{-2}$ Mole Pb im Liter)

51,2 mg F

10,29 mg F

Tabelle XVIII, Figur 7

Die Titration wurde mit Bleichloronitratlösung ausgeführt. ($6{,}11 \times 10^{-2}$ Mole Pb im Lit.)

Vorgelegt 51,2 mg Fluor.
Ausgangslösung etwa 40 ccm.

ccm $PbClNO_3$:	0,0	1,0	10,0	20,0	30,0	35,0
Millivolt:	246,2	245,00	232,66	221,70	197,43	174,08
ccm $PbClNO_3$:	37,0	39,0	40,0	42,0	44,0	46,0
Millivolt:	158,75	150,75	144,09	135,18	131,06	126,95
ccm $PbClNO_3$:	48,0	50,0	55,0			
Millivolt:	125,32	125,32	124,75			

Tabelle XIX, Figur 7

Die Titration wurde mit Bleichloronitratlösung ausgeführt. ($6{,}11 \times 10^{-2}$ Mole Pb im Lit.)

Vorgelegt 20,6 mg Fluor.
Ausgangslösung etwa 40 ccm.

ccm $PbClNO_3$:	0,0	1,0	5,0	10,0	15,0	17,0
Millivolt:	229,23	224,29	215,69	190,82	147,87	136,12
ccm $PbClNO_3$:	19,0	21,0	23,0	30,0	50,0	
Millivolt:	130,90	130,02	127,90	125,48	125,05	

In den folgenden Versuchen wurden 2 g Ammonfluorid auf 150 ccm verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert (wobei man noch im Pufferungsgebiet der Flußsäure blieb) auf 250 ccm aufgefüllt und mit frisch angesetzter Bleichloronitratlösung titriert.

Tabelle XX, Figur 7

Vorgelegt 20 mg Fluor.
Ausgangslösung genau 100 ccm.

ccm $PbClNO_3$:	0,0	100,0	200,0
Millivolt:	212,2	138,9	149,4

Tabelle XXI, Figur 7

Vorgelegt 50 mg Fluor.
Ausgangslösung genau 100 ccm.

ccm $PbClNO_3$:	0,0	100,0	200,0
Millivolt:	231,2	122,8	126,1

Tabelle XXII, Figur 7

Vorgelegt 100 mg Fluor.
Ausgangslösung genau 100 ccm.

ccm $PbClNO_3$:	0,0	100,0	200,0
Millivolt:	261,5	119,1	117,0

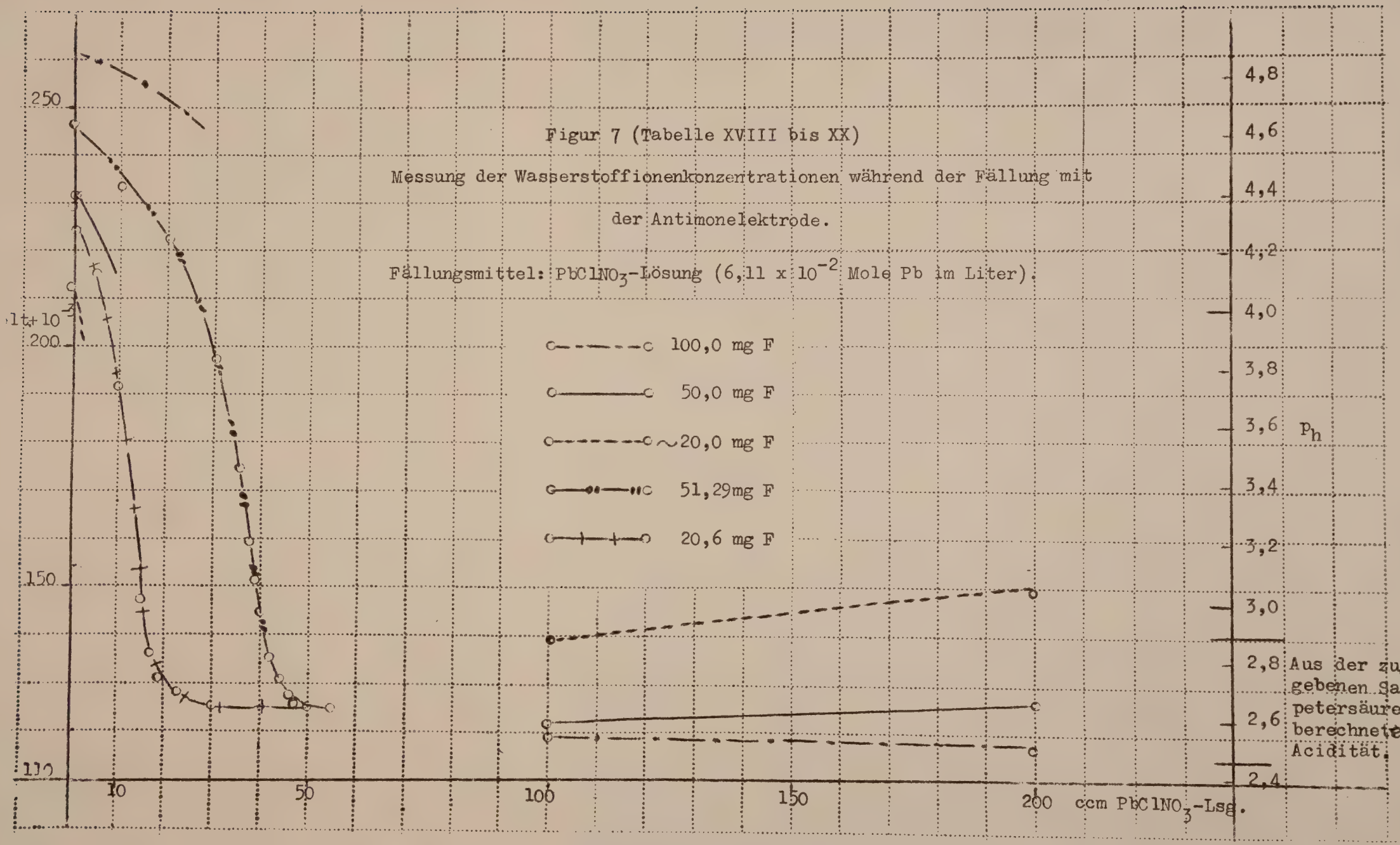
D. Zusammenfassung

Es wird festgestellt, daß

1) bei der Bestimmung des Fluors als CaF_2 die von F. P. Treadwell angegebene Arbeitsvorschrift im allgemeinen nicht verbessert worden ist;

2) die Fällung des Fluors als LaF_3 nach der von R. Meyer und W. Schulz angegebenen Vorschrift unbrauchbar ist;

3) die bestehenden Vorschriften für die Bestimmung des Fluors als PbClF Mängel aufweisen. Es werden systematisch alle Fragen behandelt, die bei der Fällung des Fluors nach der angegebenen Methode von Wichtigkeit sein können. Auf Grund der Versuche wird eine neue Vorschrift gegeben. Der systematische Gang, den die Fehlergröße in Abhängigkeit von der Fluormenge dabei zeigt, gelangt zu einer theoretischen Deutung.



Figur 7 (Tabelle XVIII bis XX)

Messung der Wasserstoffionenkonzentrationen während der Fällung mit der Antimonelektrode.

Fällungsmittel: $PbClNO_3$-Lösung (6,11 x 10^{-2} Mole Pb im Liter).

Lebenslauf

Ich, Hans Peisker, wurde am 28. März 1903 als Sohn des verstorbenen Pensionsinhabers Ernst Peisker in Oels Schles. geboren. Nach Ablegung des Abiturientenexamens an dem humanistischen Gymnasium meiner Heimatstadt praktizierte ich ein halbes Jahr in den Oelser Eisenbahnwerkstätten und studierte das erste Semester in Berlin Hüttenkunde. Die übrige Zeit meines Studiums verbrachte ich auf der Technischen Hochschule in Breslau, wo ich im November 1929 meine Diplomprüfung in der Richtung für Chemiker ablegte. Seit Dezember 1929 war ich im Institut für Anorganische Chemie (Prof. Dr. phil. Dr. ing. e. h. Otto Ruff) mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.